

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-310236

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) IntCl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 8/14		B		
C 0 8 L 57/04	L P D			
D 0 1 F 6/62	3 0 5 A			

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-129565

(22) 出願日 平成6年(1994)5月18日

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 吉留 英雄

大阪府岸和田市天神山町3丁目6番15号

(72) 発明者 大崎 拓司

兵庫県三田市弥生が丘1丁目3番1番地  
608号

(72) 発明者 近藤 義和

山口県防府市国衙2丁目5番31号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱融着性ポリ乳酸繊維

(57) 【要約】

【構成】 融点T<sub>a</sub>を有するポリ乳酸系重合体Aと、ポリ乳酸系重合体Bとからなる複合繊維である。ポリ乳酸系重合体Bはその融点T<sub>b</sub>が前記融点T<sub>a</sub>より10℃以上低い、または非晶性で融点を持たない。

【効果】 生分解性を有すると共に熱融着性を有する。各種の生分解性を有する繊維構造物を製造するのに好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点 $T_a$ を有するポリ乳酸系重合体Aと、ポリ乳酸系重合体Bとからなる複合繊維であって、前記ポリ乳酸系重合体Bはその融点 $T_b$ が前記融点 $T_a$ より10℃以上低い、又は非晶性で融点を有しないものであることを特徴とする熱融着性ポリ乳酸繊維。

【請求項2】 ポリ乳酸系重合体Aが、L-乳酸単位またはD-乳酸単位を80モル%以上含有する、請求項1記載の熱融着性ポリ乳酸繊維。

【請求項3】 複合繊維の横断面構造が芯鞘型であり、且つ芯がポリ乳酸系重合体Aからなり、鞘がポリ乳酸系重合体Bからなるものである、請求項1又は2記載の熱融着性ポリ乳酸繊維。

【請求項4】 ポリ乳酸系重合体Aとポリ乳酸系重合体Bとからなる多層構造に複合化した複合繊維であって、その横断面構造が並列型（サイド・バイ・サイド）、又は多芯型、又は多重並列型（縐状）、又は同心円型、又は偏心円型、又は放射状型である、請求項1又は2記載の熱融着性ポリ乳酸繊維。

【請求項5】 X ポリ乳酸系重合体A及び／又はポリ乳酸系重合体Bが、分子量300以上のポリエチレングリコールを0.1～15重量%共重合している、請求項1～4記載の熱融着性ポリ乳酸繊維。

【請求項6】 X ポリ乳酸系重合体A及び／又はポリ乳酸系重合体Bが、脂肪族多価アルコール、脂環族多価アルコール、脂肪族多価カルボン酸、脂環族多価カルボン酸、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂環族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸よりなる群より選ばれた少なくとも一種の多官能基を有する化合物を0.1～15重量%共重合している、請求項1～5記載の熱融着性ポリ乳酸繊維。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、生分解性を有し不織布等の繊維構造物を製造するのに好適なポリ乳酸繊維に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 自然環境下で、例えば微生物により分解され最終的には炭酸ガスと水になる完全循環型生分解性ポリマーとして、ポリ乳酸が注目されている。ポリ乳酸は融点が高く結晶性も高いため、衣料用並びに工業用繊維としても有望であることが期待されている。しかしながら、従来は生体適合性を活かした手術糸（縫合糸）などのごく限られた用途が知られているに過ぎない。その理由は、ポリ乳酸を実用的な衣料用並びに工業用繊維とする技術確立の困難さに加え、繊維製品としての商品化技術の開発が遅れていたことによるものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、ポリ乳酸の生分解性を維持し、完全循環型生分解性の不織布や

織り・編み布等の繊維構造物を提供するために鋭意研究した結果、本発明を完成した。本発明の目的は、生分解性を有すると共に熱融着性を有し、各種の生分解性を有する繊維構造物を製造するのに好適な熱融着性ポリ乳酸繊維を提供するにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の熱融着性ポリ乳酸繊維は、融点 $T_a$ を有するポリ乳酸系重合体Aと、ポリ乳酸系重合体Bとからなる複合繊維であって、前記ポリ乳酸系重合体Bはその融点 $T_b$ が前記融点 $T_a$ より10℃以上低い、又は融点を有しないものであることを特徴とするものである。

【0005】 本発明に用いるポリ乳酸系重合体A（以下、「重合体A」と略記する）は結晶性の重合体で融点 $T_a$ を有するものである。これに対し、本発明に用いるポリ乳酸系重合体B（以下、「重合体B」と略記する）は融点 $T_b$ を有する結晶性のものが耐熱性に優れている点において好ましいが、融点を有しない非晶性のものを用いることもできる。融点 $T_b$ を有する場合、融点 $T_b$ は前記融点 $T_a$ よりも10℃以上低い温度であり、両者の融点の差は好ましくは10～80℃、更に好ましくは30～60℃である。

【0006】 本発明に用いる上記重合体Aは、L-乳酸単位又はD-乳酸単位を80モル%以上含有するポリ乳酸系重合体である。ポリ乳酸には、光学異性体である、D体とL体とのあることが知られているが、両者を共重合すると融点は低下し、光学純度が十分に低くなると最早融点を示さない非晶性ポリ乳酸となる。重合体Aにおける乳酸単位の光学純度（D体又はL体の比率）は好ましくは80モル%以上、より好ましくは95モル%以上、更に好ましくは98モル%以上である。

【0007】 前述したように、重合体Bの融点 $T_b$ は、重合体Aの融点 $T_a$ より10℃以上低い、または融点を有しない非晶性のものである。融点の低いポリ乳酸系重合体あるいは非晶性のポリ乳酸系重合体を得るには、重合体Bにおける乳酸単位の光学純度を適宜調節することにより達成できる。即ち、光学純度を低下させると融点の低いものが得られ、更に低下させれば非晶性のものを得ることができる。

【0008】 一般には乳酸を発酵法で生産するとL体が産生されるので、工業的にはL-乳酸の方が大量且つ安価に入手し易く、本発明に係るポリ乳酸系重合体は、通常L-乳酸を主体とするものである。しかしながら、D-乳酸を主体とする重合体であっても、L-乳酸の場合と同様の物性のものを得ることができる。

【0009】 本発明に用いる重合体A及び／又は重合体Bとしては、乳酸に分子量300以上のポリエチレングリコールを共重合したポリ乳酸系重合体を使用することもできる。この場合ポリエチレングリコールは、好ましくは0.1～15重量%程度共重合される。

【0010】また、重合体A及び/又は重合体Bは、脂肪族多価アルコール、脂環族多価アルコール、脂肪族多価カルボン酸、脂環族多価カルボン酸、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂環族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸等の多官能基を有する化合物、あるいはラクトン、環状エーテル類等の環状化合物等を、好ましくは0.1～15重量%、より好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.5～7重量%共重合したものであっても良い。これら多官能基を有する化合物または環状化合物を共重合することにより、熔融紡糸におけるポリ乳酸の流動性が改善され、紡糸操業性と糸質の向上を図ることができる。

【0011】本発明において、均質かつ高強度の良質な繊維を得るためには、重合体Aの分子量は好ましくは5万以上、より好ましくは10万以上、更に好ましくは15万以上のものである。更に、均質な繊維及び繊維製品とするためには、重合体Aと重合体Bとの分子量差は、好ましくは5万以下、より好ましくは3万以下、更に好ましくは2万以下である。重合体Aと重合体Bとの分子量差が5万を超えると紡糸安定性に欠ける傾向にあり、得られた繊維の品質変動、バラツキが大きくなり、商品価値を損なう虞がある。

【0012】本発明の熱融着性ポリ乳酸繊維は、上記重合体Aと上記重合体Bとを多層構造に複合化した複合繊維であって、その横断面構造は芯鞘型のほか、並列型（サイド・バイ・サイド）、多芯型、多重並列型（編状）、同心円型、偏心円型、放射状型等を挙げることができる。いずれの横断面構造の場合も、少なくとも繊維表面の一部に重合体Bを露出させたものである。重合体Bが繊維表面に露出していない場合には、熱融着性が発現せず、本発明の目的を達することができない。したがって、複合繊維の横断面構造が芯鞘型においては、芯の部分に重合体Aで鞘の部分に重合体Bで構成されることになる。

【0013】また、上記複合繊維における重合体Aから構成された部分の比率は、好ましくは50重量%、より好ましくは60重量%以上、更に好ましくは70重量%以上であり、且つ95重量%以下のものが望ましい。上述のような複合繊維は、通常それぞれの横断面構造が得られるように設計された特殊口金を通して熔融紡糸して製造される。

【0014】本発明の熱融着性ポリ乳酸繊維を絡合させて不織布状とした後、エンボスマシンにより、重合体Bが融点を有するときはその融点より高く且つ重合体Aの融点より低い温度で加熱加圧すると、重合体Aは原形を保持したまま重合体Bが熔融し近接する他の繊維の重合体Bと融着され、不織布を得ることができる。

【0015】

【発明の効果】本発明の熱融着性ポリ乳酸繊維は、融点

の異なるポリ乳酸系重合体を複合した繊維からなるものであるため、所定温度で加熱加圧することにより、片方の重合体部分だけが熔融し、繊維の形態を保持しつつ繊維同士を熱融着することができる。

【0016】このため、本発明の熱融着性ポリ乳酸繊維を用いれば、全完全生分解型生分解性不織布をノーバインダーで製造することが可能である。得られる不織布は十分な抗張力、引き裂き抵抗力、並びに刺刺強度を有するために、土木・建設用袋、養生マット等の用途に適する。また、衣料用品、衛生用品としても好適であり、従来得られていない完全生分解性資材として利用効果が大である。特に、生体適合性の創傷被覆材として有用である。

【0017】また、本発明のフィラメント糸を経緯交互積層して、又は低密度織物や紗となし、その交叉点を加熱熔融して熱融着させることにより、超軽量ネットとし、新規な完全生分解性包装材料を得ることもできる。更に、織り編み布を熱カレンダーロールに通し、織り編み目を熱融着させ、気密性布を得ることもできる。

【0018】

【実施例】

実施例1～3

L-乳酸より合成されたL-ラクチドを原料として熔融重合して得たポリL-乳酸と、L-乳酸にD-乳酸を所定比率で共重合して得たポリD/L共重合乳酸とを準備した。得られたポリL-乳酸及び各種ポリD/L共重合乳酸から、表1に示す如き融点のポリ乳酸を重合体A及び重合体Bとして適宜選択し、これを構成成分として、並列型（サイド・バイ・サイド型）の複合繊維を紡糸し、延伸したのち、熱処理して熱融着性ポリ乳酸複合繊維を製造した。

【0019】これら複合繊維をカットファイバーとなし、クリンプ（撓縮）加工したのち不織布を作成した。不織布のバインディングは熱エンボスにて行なった。ここでエンボス温度は、表1に示すような重合体Aの融点より低い範囲で適宜設定した。その結果は、表1に示す通りであった。なお、本明細書中の表における「引張強さ」とは、50mm幅の短冊状試験片を引張り速度200%/分で変形させて測定した値であり、N=10の実測値範囲で示した。

【0020】比較例1～2

重合体A及び重合体Bとして、融点の差が10℃未満のポリ乳酸系重合体を選択した以外は、実施例1と同様にしてポリ乳酸複合繊維を製造した。引き続き、実施例1～3と同様にして不織布を作成した。その結果は、表1に示す通りであり、熱エンボスの効果が小さく、得られた不織布は物性値の劣るものであった。

【0021】

【表1】

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
重合体 A	融点 (°C)	170	178	180	175	100
	D-乳酸の割合 (モル%)	1	0	5	0	10
重合体 B	融点 (°C)	130	ND	ND	168	95
	D-乳酸の割合 (モル%)	5	15	15	1	10
エンボス温度 °C		150	100	70	172	97
引張強力 (kg)		4~9	3~8	5~11	1~5	1以下
不織布外観		良好	良好	表面シワ	毛羽立ち	シワ、毛羽
不織布目付け		43	45	52	49	46
重合体比率 A/B		50/50	60/40	70/30	50/50	50/50
総合評価 (注2)		◎	◎	○~◎	△	△

(注1) ND: 非晶性で融点なし。

(注2) ◎: 極めて優れている。 ○: 優れている。 △: 劣る。

#### 【0022】 実施例4~6

重合体A及び重合体Bとして実施例1~3で用いたものと同様のポリ乳酸系重合体を用い、横断面構造を並列型に代えて、融点の高い方の重合体Aを芯とし且つ融点の低い方の重合体Bを鞘とする芯鞘型の熱融着性複合繊維を製造した。引き続き、実施例1と同様にして不織布を作成した。その結果は表2に示す通りであった。

#### 【0023】 比較例3~4

重合体A及び重合体Bとして比較例1, 2で用いたものと同様のポリ乳酸系重合体を用い、横断面構造を並列型に代えて、融点の高い方の重合体Aを芯とし且つ融点の低い方の重合体Bを鞘とする芯鞘型の複合繊維を製造した。引き続き、実施例1と同様にして不織布を作成した。その結果は表2に示す通りであった。

#### 【0024】

【表2】

項 目	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例 4
重合体Aの融点 °C	170	178	180	175	100
重合体Bの融点 °C	130	ND	ND	168	95
エンボス温度 °C	150	100	80	172	97
引張強力 (kg)	5~8	4~6	3~8	1以下	1以下
不織布の外観	良好	良好	良好	毛羽あり	シワ発生
不織布目付け(g/m <sup>2</sup> )	50	45	48	47	53
重合体A/B比率	60/40	60/40	60/40	60/40	50/50
総合評価 (注2)	◎	◎	◎	△	△

(注2) ◎: 極めて優れている。 △: 劣る。

#### 【0025】 実施例7~11

ポリ-L-乳酸又はポリD/L-乳酸を多官能基を有する

化合物と、グリセリン又はポリエチレングリコールとを表3に示す割合で共重合し、融点の異なる各種のポ

リ乳酸系重合体を調製した。得られたポリ乳酸系重合体から、表3に示す如き融点のポリ乳酸を重合体A及び重合体Bとして適宜選択し、芯鞘型または並列型の横断面構造の複合繊維を熔融紡糸した。得られた複合繊維は熱融着性ポリ乳酸繊維であった。引き続き、実施例1と同

様にして不織布を作成した。その結果は表3に示す通りであった。

【0026】

【表3】

項 目		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
重合体A	融点 (°C)	173	172	169	167	177
	共重合物名	GLC	GLC	PEG	PEG	無
	比率(重量%)	1	2	1	3	0
重合体B	融点 (°C)	128	100*	100*	150	167
	共重合物名	D-乳酸	D-乳酸	D-乳酸	D-乳酸	PEG
	比率(重量%)	5	10	10	2	3
複合繊維の種類		芯鞘型	芯鞘型	並列型	並列型	芯鞘型
エンボス温度 (°C)		140	110	100	160	170
引張強力 (kg)		5~8	5~9	4~8	2~5	5~10
不織布の外観		良好	良好	良好	良好	良好
不織布目付け(g/m <sup>2</sup> )		44	50	47	51	46
重合体A/B比率		50/40	50/50	50/50	40/60	30/70
総合評価(注2)		◎	◎	○~◎	○~◎	◎

(注2) ◎:極めて優れている。 ○:優れている。

(注3) \*印:若干不明瞭な融点。

(注4) GLC:グリセリン、PEG:ポリエチレングリコール。

#### 【0027】実施例12~15

表4に示す如き融点を有する重合体Aと重合体Bとからなる、芯鞘型複合フィラメント糸を製造した。得られた芯鞘型複合フィラメント糸は表4に示す如き性状の熱融着性ポリ乳酸繊維であった。得られた熱融着性ポリ乳酸繊維を低密度の紗に撚り、120℃の熱カレンダーロールを通し、撚り目間隔0.1mm~5mmの各種の空隙を持ち且つ目留めの効いた固い組織の紗を得た。その結果は、表4に示す通りであり、紅茶ティーバッグ等の食品用包装材として極めて好適であった。

【0028】尚、表4における「目ずれ強力」は、紗の経緯方向とほぼ45度の傾きを持たせて短冊状に幅5cm

の試験片を切り出し、引張り試験機で変形させ、経・緯糸が剥離するに至る下限強力で表わした。

#### 【0029】比較例5

重合体A及び重合体Bとして比較例1で用いたものと同様のポリ乳酸系重合体を用い、表4に示す如き性状の芯鞘型の複合繊維を製造した。引き続き、実施例12~15と同様にして紗を作成した。その結果は表4に示す通りであり、紅茶ティーバッグ等の食品用包装材に適するものではなかった。

【0030】

【表4】

項 目	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例5
重合体Aの融点℃	173	170	178	177	175
重合体Bの融点℃	128	130	ND	157	168
重合体A/B比率	60/40	70/30	50/50	40/60	60/40
縦度(デニール)	2.4	3.6	7.5	2.4	3.6
糸強度(g/d)	3~5	4~6	3~4	3~5	4~6
伸度(%)	35~50	35~60	33~45	30~60	25~60
目ずれ強力(kg)	3以上	3以上	1~1.8	0.5~1	0.1以下
ティール性能	◎	◎	◎	○~◎	△

(注1) ND:非晶性で融点なし。

(注2) ◎:極めて優れている。 ○:優れている。 △:劣る。

#### フロントページの続き

(72)発明者 梶山 宏史  
山口県防府市雄紡町4-1 清明寮  
(72)発明者 松井 雅男  
大阪府高槻市北園町7番18号

(72)発明者 小関 栄一  
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地  
株式会社島津製作所三条工場内  
(72)発明者 藤井 康宏  
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地  
株式会社島津製作所三条工場内

(19) The Japanese Patent Office (JP)

(12) Japanese Patent Laid-Open Bulletin (A)

(11) Patent Application Laid-Open No.

Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei-7-310236

5 (43) Date of laid-open: November 28, Heisei 7 (1995)

(51) Int.CI. <sup>6</sup>	Identification No.	Reference No. FI in office	Technical Indication
---------------------------	--------------------	-------------------------------	-------------------------

D01F	8/14	B	
------	------	---	--

C08L	67/04	LPD	
------	-------	-----	--

10 D01F	6/62	305 A	
---------	------	-------	--

Request for examination: no request

Number of claims: 6 FD (total 6 pages)

(21) Application No.: Japanese Patent Application No. Hei-6-129565

(22) Filing Date of Application: May 18, Heisei 6 (1994)

15

(71) Applicant 000000952

Kanebo, Ltd.

5-17-4, Sumida, Sumida-ku, Tokyo

(71) Applicant 000001993

20

Shimadzu Corp.

1, Nishinokyo-Kuwabaracho, Nakagyo-ku, Kyoto

(72) Inventor Hideo Yoshitomi

3-6-15, Tenjinyama, Kishiwada-shi, Osaka

(72) Inventor Takuji Osaki

25

608, 1-3-1, Yayoigaoka, Sanda-shi, Hyogo

(72) Inventor Yoshikazu Kondo

2-5-31, Kokuei, Hofu-shi, Yamaguchi

continue to the last page.

(54) [Title of the Invention] Thermal Bonding Poly(lactic acid)

5 Fiber

(57) [Summary]

[Construction] A conjugate fiber comprising a poly(lactic acid) polymer A having a melting point  $T_a$  and a poly(lactic acid) polymer

10 B. The poly(lactic acid) polymer B has a melting point  $T_b$  which is  $10^\circ\text{C}$  or more lower than the melting point  $T_a$  or is amorphous having no melting point.

[Effects]

15 It has biodegradability and also can be thermally bonded. It is suitable for producing various fiber structures having biodegradability.



[Claims]

[Claim 1] A thermal bonding poly(lactic acid) fiber which is a conjugate fiber comprised of a poly(lactic acid) polymer A having a melting point Ta and a poly(lactic acid) polymer B, characterized in that the poly(lactic acid) polymer B has a melting point Tb which is 10°C or more lower than the melting point Ta or is amorphous and has no melting point.

[Claim 2] The thermal bonding poly(lactic acid) fiber according to claim 1, wherein the poly(lactic acid) polymer A contains 80 mol% or more of L-lactic acid unit or D-lactic acid unit.

[Claim 3] The thermal bonding poly(lactic acid) fiber according to claim 1 or 2, wherein cross sectional structure of the conjugate fiber is core-sheath type, and the core is comprised of the poly(lactic acid) polymer A and the sheath is comprised of the poly(lactic acid) polymer B.

[Claim 4] The thermal bonding poly(lactic acid) fiber according to claim 1 or 2, wherein it is a conjugate fiber compounded into a multilayered structure comprised of the poly(lactic acid) polymer A and poly(lactic acid) polymer B, and its cross sectional structure is a parallel type (side by side), a multi-core type, a multi-parallel type (stripe), a concentric circle type, an eccentric circle type or a radial type.

[Claim 5] The thermal bonding poly(lactic acid) fiber according to any one of claims 1 to 4, wherein the poly(lactic acid) polymer A and/or poly(lactic acid) polymer B is copolymerized with from 0.1 to 15% by weight of polyethylene glycol having a molecular weight of 300 or more.

[Claim 6] The thermal bonding poly(lactic acid) fiber according to any one of claims 1 to 5, wherein the poly(lactic acid) polymer A and/or poly(lactic acid) polymer B is copolymerized with from 0.1 to 15% by weight of a compound having at least one multifunctional group selected from the group consisting of an aliphatic polyhydric alcohol, an alicyclic polyhydric alcohol, an aliphatic polyhydric carboxylic acid, an alicyclic polyhydric carboxylic acid, an aliphatic hydroxycarboxylic acid, an alicyclic hydroxycarboxylic acid and an aromatic hydroxycarboxylic acid.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Application] This invention relates to a poly(lactic acid) fiber which has biodegradability and is suitable for producing nonwoven fabric and the like fiber structures.

[0002]

[Prior Art] Poly(lactic acid) is drawing attention as a complete circulation type biodegradable polymer which is

finally converted into carbon dioxide and water under natural environment, e.g., by undergoing its degradation by microorganisms. Since poly(lactic acid) has high melting point and high crystallinity, it is expected that it is promising also as clothing and industrial fibers. However, only extremely limited applications are currently known, such as surgical suture making use of its biocompatibility. The reason for this is that development of the commercialization techniques of poly(lactic acid) as fiber products were delayed, in addition to the difficulty in establishing techniques for its practical use as clothing and industrial fibers.

[0003]

[Problems that the Invention is to Solve] In order to provide complete circulation type biodegradable fiber structures such as nonwoven fabric and woven or knit fabric by keeping biodegradability of poly(lactic acid), the present inventors have conducted intensive studies and accomplished the invention as a result of the efforts. The object of the invention is to provide a thermal bonding poly(lactic acid) fiber which is suitable for producing various biodegradable fiber structures having biodegradability and thermal bondability.

[0004]

[Means for Solving the Problems] The thermal bonding poly(lactic acid) fiber of the invention is a conjugate

fiber comprised of a poly(lactic acid) polymer A having a melting point  $T_a$  and a poly(lactic acid) polymer B, which is characterized in that the poly(lactic acid) polymer B has a melting point  $T_b$  which is  $10^{\circ}\text{C}$  or more lower than the  
5 melting point  $T_a$  or has no melting point.

[0005]

The poly(lactic acid) polymer A to be used in the invention (to be referred to as "polymer A" hereinafter) is a crystalline polymer having a melting point  $T_a$ . On the  
10 contrary, the poly(lactic acid) polymer B to be used in the invention (to be referred to as "polymer B" hereinafter) is preferably a crystalline polymer having a melting point  $T_b$  in view of the excellent heat resistance, but an amorphous polymer having no melting point can also be used. When it  
15 has a melting point  $T_b$ , the melting point  $T_b$  is a temperature which is  $10^{\circ}\text{C}$  or more lower than the melting point  $T_a$ , and the difference between both melting points is preferably from  $10$  to  $80^{\circ}\text{C}$ , more preferably from  $30$  to  $60^{\circ}\text{C}$ .

20 [0006]

The polymer A to be used in the invention is preferably a poly(lactic acid) polymer which contains  $80$  mol% or more of L-lactic acid unit or D-lactic acid unit. It is known that poly(lactic acid) exists in D isomer and L  
25 isomer as optical isomers, but when both of them are copolymerized, the product shows reduced melting point and

becomes amorphous poly(lactic acid) which does not show the melting point any longer when the optical purity becomes sufficiently low. The optical purity of lactic acid unit in the polymer A (ratio of D isomer or L isomer) is preferably 80 mol% or more, more preferably 95 mol% or more, most preferably 98 mol% or more.

[0007]

As described in the foregoing, the polymer B has a melting point  $T_b$  which is 10°C or more lower than the melting point  $T_a$  of the polymer A or is amorphous having no melting point. In order to obtain a poly(lactic acid) polymer having low melting point or an amorphous poly(lactic acid) polymer, it can be achieved by optionally adjusting optical purity of lactic acid unit in the polymer B. That is, a polymer having low melting point is obtained by reducing the optical purity and an amorphous polymer can be obtained by further reducing it.

[0008]

In general, since L isomer is produced when lactic acid is produced by a fermentation method, L-lactic acid can be obtained industrially in a large amount and inexpensively so that the poly(lactic acid) polymers of the invention generally use L-lactic acid as the main component. However, even in the case of a polymer mainly containing D-lactic acid, physical properties similar to the case of L-lactic acid can be obtained.

[0009]

As the polymer A and/or polymer B to be used in the invention, a poly(lactic acid) polymer obtained by copolymerizing lactic acid with polyethylene glycol having  
5 a molecular weight of 300 or more can also be used. In that case, the polyethylene glycol is copolymerized in an amount of preferably from about 0.1 to 15% by weight.

[0010]

Also, the polymer A and/or polymer B may be  
10 copolymerized with preferably from 0.1 to 15% by weight, more preferably from 0.1 to 10% by weight, most preferably from 0.5 to 7% by weight, of a compound having a multifunctional group, such as an aliphatic polyhydric alcohol, an alicyclic polyhydric alcohol, an aliphatic  
15 polyhydric carboxylic acid, an alicyclic polyhydric carboxylic acid, an aliphatic hydroxycarboxylic acid, an alicyclic hydroxycarboxylic acid or an aromatic hydroxycarboxylic acid, or a cyclic compound such as a lactone or a cyclic ether. By copolymerizing these  
20 compounds having multifunctional groups or cyclic compounds, fluidity of poly(lactic acid) in melt spinning is improved so that spinning operability and yarn quality can be improved.

[0011]

25 According to the invention, in order to obtain uniform and high strength good quality fibers, the polymer

A may have a molecular weight of preferably 50,000 or more, more preferably 100,000 or more, most preferably 150,000 or more. In addition, in order to obtain uniform fibers and fiber products, difference in the molecular weight between the polymer A and polymer B is preferably 50,000 or less, more preferably 30,000 or less, most preferably 20,000 or less. When difference in the molecular weight between the polymer A and polymer B exceeds 50,000, it causes a tendency of lacking in spinning stability and quality change and irregularity of the obtained fibers become large, thus posing a probability of spoiling their commercial values.

[0012]

The thermal bonding poly(lactic acid) fiber of the invention is a conjugate fiber compounded into a multilayered structure of the polymer A and polymer B, and examples of its cross sectional structure include a core-sheath type, as well as a parallel type (side by side), a multi-core type, a multi-parallel type (stripe), a concentric circle type, an eccentric circle type, a radial type and the like. In each case of the cross sectional structure, the polymer B is exposed to at least a part of the fiber surface. When the polymer B is not exposed to the fiber surface, the thermal bondability is not shown so that the object of the invention cannot be attained. Thus, when cross sectional structure of the conjugate fiber is a

core-sheath type, the core part is constituted with the polymer A, and the sheath part with the polymer B.

[0013]

In addition, ratio of the part constituted with the polymer A in the conjugate fiber is preferably 50% by weight, more preferably 60% by weight or more, most preferably 70% by weight or more, and a ratio of 95% by weight or less is desirable. The aforementioned conjugate fiber is produced generally by melt-spinning the material through a special nozzle designed in such a manner that respective cross sectional structure can be obtained.

[0014]

When the thermal bonding poly(lactic acid) fiber of the invention is entangled and made into a shape of nonwoven fabric and then heat-pressurized by an embossing machine at a temperature of higher than the melting point of polymer B, if it has a melting point, and lower than the melting point of polymer A, the polymer A is keeping its original form and the polymer B is melted and bonded to the polymer B in other adjacent fiber, so that a nonwoven fabric can be obtained.

[0015]

[Effects of the Invention] Since the thermal bonding poly(lactic acid) fiber of the invention comprises a fiber in which poly(lactic acid) polymers having different melting points are conjugated, only one of the polymer



parts is melted when heat-pressurized at a predetermined temperature, so that the fibers can be thermally bonded together while keeping shapes of the fibers.

[0016]

5        Thus, when the thermal bonding poly(lactic acid) fiber of the invention is used, a complete circulation type biodegradable nonwoven fabric can be produced without a binder. Since the thus obtained nonwoven fabric has sufficient tensile strength, tear resistance and peel  
10 strength, it is suited for applications such as bags for civil engineering and construction use and vegetation mats. It is suited also for clothing goods and sanitary goods and has great application effect as completely biodegradable materials so far unfound. It is particularly useful as a  
15 biocompatible wound covering material.

[0017]

Also, a new completely biodegradable packaging material can be obtained by laminating the filament yarn of the invention in longitude/latitude orthogonal direction or  
20 making it into a low density woven stuff or silk gauze, and thermally bonding together at the cross-points by heat melting to make it into an ultra light weight net. In addition, an airtight cloth can also be obtained by passing a woven or knitted cloth through a heating calender roller  
25 to effect thermal bonding of the woven or knitted loops.

[0018]

[Examples]

Examples 1 to 3

A poly-L-lactic acid obtained by melt-polymerizing L-lactide as the material synthesized from L-lactic acid and poly-D/L-lactic acid copolymers obtained by copolymerizing L-lactic acid with D-lactic acid at predetermined ratios were prepared. The poly(lactic acid)s having the melting points shown in Table 1 were optionally selected as the polymer A and polymer B from the thus obtained poly-L-lactic acid and various poly-D/L-lactic acid copolymers, and using them as the constituting components, parallel type (side by side type) conjugate fibers were formed, drawn and then heat-treated to produce thermal bonding poly(lactic acid) conjugate fibers.

[0019]

These conjugate fibers were made into cut fibers, subjected to crimping and then made into nonwoven fabric. Binding of the nonwoven fabric was carried out by heat embossing. In this case, the embossing temperature was optionally set within a range lower than the melting points of the polymer A as shown in Table 1. The results are as shown in Table 1. In this connection, the term "tensile strength" as used in the tables of this specification is a value measured by deforming a test piece strip having a

width of 50 mm at a stretching rate of 200%/min, and shown within measured values of N = 10.

[0020]

Comparative Examples 1 and 2

- 5 Poly(lactic acid) conjugate fibers were produced in the same manner as in Example 1, except that poly(lactic acid) polymers having a melting point difference of less than 10°C were selected as the polymer A and polymer B. Subsequently, nonwoven fabric was prepared in the same
- 10 manner as in Examples 1 to 3. As is evident from the results shown in Table 1, the effect of heat embossing was small and the obtained nonwoven fabric was inferior in physical property values.

[0021]

15 [Table 1]

Items	Examples			Comparative Examples	
	1	2	3	1	2
Polymer A					
Melting point (°C)	170	178	130	175	100
Ratio of D-lactic acid (mol%)	91/1	0	5	0	10
Polymer B					
Melting point (°C)	130	ND	ND	168	95
Ratio of D-lactic acid (mol%)	98/2	15	15	1	10
Embossing temperature (°C)	150	100	70	172	97
Tensile strength (kg)	4-9	3-8	5-11	1-5	1 or less
Appearance of nonwoven fabric	Good	good	Surface wrinkling	fluffing	wrinkling, fluffing
Weight of nonwoven fabric (g/m <sup>2</sup> )	43	45	52	49	46
Polymer ratio A/B	50/50	60/40	70/30	50/50	50/50
All-over judgment (note 2)	◎	◎	O - ◎	Δ	Δ

(Note 1) ND: amorphous having no melting point

(Note 2) ◎: markedly excellent, O: excellent, Δ: inferior

[0022]

Examples 4 to 6

5       The same poly(lactic acid) polymers used in Examples  
1 to 3 were used as polymer A and polymer B and the cross  
sectional structure was changed from parallel type to core-  
sheath type to produce core-sheath type thermal bonding  
conjugate fibers comprised of the higher melting point  
polymer A as the core and the lower melting point polymer B  
10 as the sheath. Subsequently, nonwoven fabric was prepared  
in the same manner as in Example 1. The results are as  
shown in Table 2.

[0023]

Comparative Examples 3 and 4

15       The same poly(lactic acid) polymers used in  
Comparative Examples 1 and 2 were used as polymer A and  
polymer B and the cross sectional structure was changed  
from parallel type to core-sheath type to produce core-  
sheath type conjugate fibers comprised of the higher  
20 melting point polymer A as the core and the lower melting  
point polymer B as the sheath. Subsequently, nonwoven  
fabric was prepared in the same manner as in Example 1.  
The results are as shown in Table 2.

[0024]

[Table 2]

Items	Examples			Comparative Examples	
	4	5	6	3	4
Melting point of polymer A (°C)	170	178	130	175	100
Melting point of polymer B (°C)	130	ND	ND	168	95
Embossing temperature (°C)	150	100	80	172	97
Tensile strength (kg)	5-8	4-6	3-8	1 or less	1 or less
Appearance of nonwoven fabric	good	good	good	fluffing	wrinkling
Weight of nonwoven fabric (g/m <sup>2</sup> )	50	45	49	47	53
Polymer ratio A/B	60/40	60/40	60/40	60/40	50/50
All-over judgment (note 2)	◎	◎	◎	Δ	Δ

(Note 2) ◎: markedly excellent, Δ: inferior

5 [0025]

Examples 7 to 11

A poly-L-lactic acid or poly-D/L-lactic acid was copolymerized with a multifunctional group-containing compound and glycerol or polyethylene glycol at the ratio shown in Table 3, thereby preparing various poly(lactic acid) polymers having different melting points. The poly(lactic acid)s having the melting points shown in Table 3 were optionally selected as the polymer A and polymer B from the thus obtained poly-L-lactic acid polymers, and conjugate fibers having a core-sheath type or parallel type cross sectional structure were formed by melt spinning. The obtained conjugate fiber was thermal bonding poly(lactic acid) fiber.

Subsequently, nonwoven fabric was prepared in the same manner as in Example 1. The results are as shown in Table 3.

[0026]

5 [Table 3]

Items		Examples				
		7	8	9	10	11
Polymer A						
	Melting point (°C)	173	172	169	167	177
	Copolymer name	GLC	GLC	PEG	PEG	none
	Ratio (% by weight)	1	2	1	3	0
Polymer B						
	Melting point (°C)	128	100*	100*	150	167
	Copolymer name	D-lactic acid	D-lactic acid	D-lactic acid	D-lactic acid	PEG
	Ratio (% by weight)	5	10	10	2	3
Type of conjugate fiber		core-sheath	core-sheath	parallel	parallel	core-sheath
Embossing temperature (°C)		140	110	100	160	170
Tensile strength (kg)		5 - 8	5 - 9	4 - 8	2 - 5	5 - 10
Appearance of nonwoven fabric		Good	good	good	good	good
Weight of nonwoven fabric (g/m <sup>2</sup> )		44	50	47	51	46
Polymer ratio A/B		60/40	50/50	50/50	40/60	30/70
All-over judgment (note 2)		◎	◎	○ - ◎	○ - ◎	◎

(Note 2) ◎: markedly excellent, ○: excellent

(Note 3) \*: slightly unclear melting point

(Note 4) GLC: glycerol, PEG: polyethylene glycol

10 [0027]

Examples 12 to 15

A core-sheath type conjugated filament yarn comprised of polymer A and polymer B having the melting points shown in Table 4 was produced. The thus obtained core-sheath type conjugated filament yarn was a thermal bonding

poly(lactic acid) fiber having the properties shown in Table 4. The thus obtained thermal bonding poly(lactic acid) fiber was woven into a low density silk gauze and passed through a heating calender roller at 120°C to obtain a solid tissue silk gauze having various voids of a weave texture space of from 0.1 mm to 5 mm with well-effected filling. As is evident from the results shown in Table 4, the products were markedly suitable as tea bags and the like food packaging materials.

10 [0028]

In this connection, the "loop shear strength" used in Table 4 was measured by cutting out a stripe of test piece of 5 cm in width giving a slope of approximately 45° against the longitudinal direction of the silk gauze and deforming the test piece using a tensile tester, and the result was expressed as the lower limit strength until the longitudinal yarn and latitudinal yarn were peeled off.

[0029]

#### Comparative Example 5

20 Using the same poly(lactic acid) polymers used in Comparative Example 1 as the polymer A and polymer B, core-sheath type conjugate fibers having the properties shown in Table 4 were produced. Subsequently, silk gauze was prepared in the same manner as described in Examples 12 to 25 15. As is evident from the results shown in Table 4, the

products were not suitable as tea bags and the like food packaging materials.

[0030]

Table 4

Items	Examples				Comparative Example
	12	13	14	15	5
Melting point of polymer A (°C)	173	170	178	177	175
Melting point of polymer B (°C)	128	130	ND	167	168
Polymer ratio A/B	60/40	70/30	50/50	40/60	60/40
Fineness (denier)	24	36	75	24	36
Yarn strength (g/d)	3-5	4-6	3-4	3-5	4-6
Elongation	35-50	35-60	33-45	30-60	25-60
loop shear strength (kg)	3 or more	3 or more	1-1.8	0.5-1	0.1 or less
Tea bag performance	◎	◎	◎	O-◎	Δ

5 (Note 1) ND: amorphous having no melting point

(Note 2) ◎: markedly excellent, O: excellent, Δ: inferior



Continuation from the front page

(72) Inventor Hiroshi Kajiyama

Seimei-ryo, 4-1, Kanebo-cho, Hofu, Yamaguchi

5 (72) Inventor Masao Matsui

7-18, Kitazono-cho, Takatsuki, Osaka

(72) Inventor Eiichi Koseki

c/o Sanjo Factory, Shinadzu Corp.,

1, Nishinokyo-Kuwabaracho, Nakagyo-ku, Kyoto

10 (72) Inventor Yasuhiro Fujii

c/o Sanjo Factory, Shinadzu Corp.,

1, Nishinokyo-Kuwabaracho, Nakagyo-ku, Kyoto